Cloruro di polivinile

Il cloruro di polivinile, noto anche come polivinilcloruro o con la corrispondente sigla PVC, è il polimero del cloruro di vinile. Polimerizzazione di massa.
Un polimero (dal greco molte parti) è una macromolecola, ovvero una molecola dall'elevato peso molecolare, costituita da un gran numero di piccole molecole (i monomeri) uguali o diverse (copolimeri) unite a catena mediante la ripetizione dello stesso tipo di legame.
Benché a rigore anche le macromolecole tipiche dei sistemi viventi (proteine, acidi nucleici, polisaccaridi) siano polimeri, col termine "polimeri" si intendono comunemente le macromolecole di origine sintetica: materie plastiche, gomme sintetiche e fibre tessili (ad esempio il nylon), ma anche polimeri sintetici biocompatibili largamente usati nelle industrie farmaceutiche, cosmetiche ed alimentari, tra cui i polietilenglicoli (PEG) i poliacrilati e i poliamminoacidi sintetici.
È il polimero più importante della serie di quelli ottenuti da monomeri vinilici ed è una delle materie plastiche di maggior consumo al mondo.
Puro, è un materiale rigido; deve la sua versatilità applicativa alla possibilità di essere miscelato anche in proporzioni elevate a prodotti plastificanti, quali ad esempio gli esteri dell'acido ftalico, che lo rendono flessibile e modellabile.

CHE COSA E' IL PVC

Il PVC, derivato dal sale (cloro 57%) e dal petrolio (etilene 43%), è una delle materie plastiche più utilizzate, grazie al costo di produzione contenuto, alle sue elevate prestazioni ed alle ampie possibilità applicative. E' la materia plastica più versatile ed uno dei materiali più conosciuti e studiati, sia in termini di caratteristiche e potenzialità, sia per quanto riguarda la sicurezza e l'impatto ambientale.

LA STORIA

Il PVC fu sintetizzato per la prima volta nel 1872, e la sua produzione industriale iniziò solo nel 1936, quando si provò che, mescolato con opportuni plastificanti, poteva sostituire efficacemente la gomma. Negli anni cinquanta cominciò ad essere usato anche per altri impieghi, a partire dalla realizzazione di tubi rigidi per i sistemi di irrigazione. Da allora il suo utilizzo si è diffuso progressivamente, tanto che oggi il PVC è largamente prodotto, in tutte le società industriali più avanzate.
In circa settant'anni di vita industriale, il PVC è stato sottoposto ad una serie approfondita di studi che ne garantiscono la sicurezza e l'affidabilità. Inoltre i processi industriali di produzione sono stati innovati costantemente per aumentarne l'efficienza e la produttività e per minimizzarne l'impatto ambientale.
Il cloruro di polivinile fu osservato per caso in due occasioni nel corso del XIX secolo, prima nel 1835 da Henri Victor Regnault e quindi nel 1872 da Eugen Baumann. In entrambi i casi una massa bianca solida di polimero fu trovata all'interno di bottiglie di cloruro di vinile lasciate esposte alla luce solare.
All'inizio del XX secolo i tentativi di uno sfruttamento commerciale del prodotto da parte del russo Ivan Ostromislenskij e del tedesco Fritz Klatte della Griesheim-Elektron furono frustrati dalla difficoltà di lavorare il materiale, troppo rigido e fragile.
Nel 1926, Waldo Semon della B.F. Goodrich sviluppò una tecnica per rendere lavorabile il PVC, miscelandolo con degli additivi plastificanti. Il prodotto risultante, più flessibile e facile da lavorare, raggiunse presto un diffuso utilizzo.
I primi co-polimeri a base di cloruro di polivinile e acetato di polivinile furono prodotti dalla statunitense Union Carbide nel 1927; sei anni dopo, in Germania la IG Farben brevettava le tecniche di polimerizzazione in emulsione.

In Italia, uno dei principali produttori di PVC è stata la Montedison, che aveva nel polo petrolchimico di Porto Marghera, a Venezia, i suoi impianti di produzione del polimero e del monomero corrispondente. La prima impresa ad iniziare la produzione industriale di PVC nel nostro paese fu invece la S. A. Ursus Gomma di Vigevano (PV) che costruì, nel 1939, un nuovo impianto appositamente per la lavorazione del nuovo materiale
La reazione di polimerizzazione del cloruro di vinile porta alla formazione di lunghe molecole lineari

CH_2=CHCl --> ...-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-CH_2- CHCl-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl...

e viene innescata dall'aggiunta di un iniziatore, ovvero un composto capace di generare radicali liberi (ad esempio, il perossido di benzoile o l'acqua ossigenata).
La reazione è tale da privilegiare un abbinamento testa-coda delle molecole di cloruro di vinile, ovvero con gruppi alternati -CH_2- e -CHCl- lungo la catena.
La reazione di polimerizzazione è esotermica, ovvero produce calore, pertanto la temperatura all'interno del reattore deve essere controllata in modo da impedire il surriscaldamento della massa di reazione, che potrebbe portare anche ad una reazione esplosiva. Per tale ragione la sintesi del PVC viene raramente condotta in massa, ovvero aggiungendo l'iniziatore ad una massa di clouro di vinile. Anche quando la reazione in massa viene mantenuta sotto controllo, si possono originare dei locali surriscaldamenti che alterano sensibilmente le proprietà meccaniche e l'aspetto del polimero ottenuto.
Per disperdere il calore di reazione, la reazione viene condotta in soluzione, in emulsione o in sospensione; in questo modo il mezzo liquido (un solvente o l'acqua) asporta il calore evaporando; i vapori vengono quindi condensati e riciclati nel reattore.

- in soluzione: il cloruro di vinile viene disperso in un solvente organico in cui il polimero sia insolubile, in questo modo la reazione procede in condizioni controllate ed il polimero viene purificato per semplice filtrazione. Pur ottenendo un polimero molto puro e dalle caratteristiche omogenee, il metodo trova applicazione solo su scala di laboratorio o di impianto pilota, dati i rischi ambientali e di sicurezza che pone l'utilizzo in grandi quantità di solventi organici.
- in emulsione: il cloruro di vinile, liquefatto per azione della pressione, viene emulsionato in acqua con aggiunta di sostanze che stabilizzano l'emulsione; al termine della reazione si ottiene un lattice dal quale il polimero viene separato per asciugatura con aria calda o per precipitazione. Il PVC ottenuto per emulsione presenta una migliore attitudine alla lavorazione perché per aggiunta di plastificanti risulta più fluido e facile da stampare, è tuttavia poco indicato per applicazioni speciali, data la sua maggiore igroscopicità rispetto al PVC ottenuto con altri processi e le peggiori proprietà elettriche, dovute alla presenza di residui dei prodotti necessari per stabilizzare l'emulsione e coagularla successivamente.
- in sospensione: è il processo più diffuso e consiste nel mantenere il cloruro di vinile disperso in acqua tramite agitazione e presenza di sostanze tensioattive; con l'aggiunta dell'iniziatore, ogni goccia di monomero polimerizza separatamente e si trasforma in una sferetta di polimero, recuperata per filtrazione e asciugatura.

Proprietà

Al termine delle reazioni di polimerizzazione si presenta come polvere o come granulato bianco; il peso specifico è generalmente 1,40-1,45 g/cm^3.
Risulta essere molto sensibile alla luce ad al calore; questi hanno su di esso un effetto degradativo che si manifesta dapprima con l'ingiallimento e - a temperature più elevate - con la decomposizione dalla quale si libera acido cloridrico, per questa ragione viene pertanto stabilizzato. Il PVC plastificato , ovvero addizionato di additivi plastificanti che ne aumentano la morbidezza, è abitualmente stabilizzato con l'aggiunta di formulati contenenti soprattutto sali di calcio (stearato, ricinoleato), bario, piombo e zinco. il PVC

rigido viene abitualmente stabilizzato con derivati organometallici dello stagno, con saponi di piombo o di calcio e zinco. In passato sono stati usati anche carbossilati di cadmio, abbandonati in Europa per via della tossicità di questo metallo. I derivati del cadmio sono ancora usati al di fuori dell'Unione Europea.

Applicazioni

Gli utilizzi del PVC sono innumerevoli, per aggiunta di prodotti plastificanti può essere modellato per stampaggio a caldo nelle forme desiderate. Può essere ridotto a film oppure a liquido con cui vengono spalmati tessuti o rivestite superfici, serbatoi, valvole, rubinetti, vasche e fibre tessili artificiali.

Le applicazioni più rilevanti sono la produzione di tubi per edilizia (ad esempio grondaie e tubi per acqua potabile) profili per finestra, pavimenti vinilici, film rigido e plastificato per imballi e cartotecnica.

In termini applicativi, il PVC è la materia plastica più versatile conosciuta. È il "vinile" per antonomasia usato per la produzione dei dischi.

PVC per uso tessile

Di PVC per uso tessile ne esistono più tipi. Il primo tipo, commercialmente chiamato Movil, fu prodotto in Francia già nel '49 a partire da PVC essenzialmente amorfo. Un secondo tipo, commercialmente chiamato Leavil, è costituito da PVC cristallino ed è di qualità migliore.

Trovò diffusione per i pigiamini dei bambini, perché migliori dal punto di vista ignifugo. Per lo stesso motivo le fibre clorovinilíche vengono usate per la produzione di parrucche.

Nel complesso la produzione di fibre clorovinilíche fu, però, presto quasi abbandonata.

IL CICLO DI PRODUZIONE

Il cloruro di vinile monomero è il risultato di un processo di produzione che impiega come materie prime acido cloridrico, etilene e ossigeno. A partire da esse nel processo detto di clorurazione diretta o di ossiclorurazione a seconda della tecnologia impiegata, si ottiene il 1,2 Dicloroetano (DCE), prodotto intermedio per la produzione del CVM. Il DCE opportunamente purificato, viene inviato a forni di cracking dove viene riscaldato fino a 500 gradi centigradi. A questa temperatura, il DCE si decompone in acido cloridrico e CVM. Separato dagli altri componenti tramite distillazione, il CVM puro viene caricato nei reattori di polimerizzazione assieme ad acqua, sospendenti ed altri additivi. Attraverso processi definiti come "in sospensione" o "in emulsione", il CVM viene trasformato nel polimero PVC. Il PVC, dopo essere stato depurato dal CVM residuo in una colonna di strippaggio, viene separato dall'acqua per centrifugazione e quindi essiccato mediante correnti di aria calda. Il PVC secco, viene separato dall'aria di essiccamento per mezzo di cicloni, setacciato e quindi trasferito a stoccaggio mediante trasporto pneumatico. Prima di essere utilizzato per la produzione di manufatti, la resina di PVC può passare attraverso un'ulteriore fase di lavorazione: la compoundizzazione. Questa consiste nel miscelare e nell'omogeneizzare, ad elevate temperature, il PVC con altri additivi per rendere la mescola adatta ai diversi tipi di impiego. Le sostanze che vengono aggiunte sono stabilizzanti, cioè sali per impedirne l'invecchiamento e la degradazione, pigmenti per colorare, plastificanti per conferire una maggiore flessibilità ed elasticità e additivi specifici come lubrificanti per facilitare la lavorazione della mescola nelle macchine trasformatrici o per conferire ai corrispondenti manufatti particolari caratteristiche, ad esempio la resistenza alla luce ed all'atmosfera.

I PRINCIPALI PROCESSI DI TRASFORMAZIONE Calandratura

Derivata dalle tecniche di produzione dell'industria cartaria e della gomma, la calandratura è stata il primo procedimento adottato per la lavorazione delle materie plastiche ed è divenuta di largo uso soprattutto per la trasformazione del PVC in film e fogli di varia larghezza e spessore, con un'ampia gamma di finiture superficiali. Le principali

applicazioni sono: fogli e lastre per la successiva termoformatura in imballaggi o componenti sagomati, fogli rigidi e plastificati, più o meno sottili, per l'industria cartotecnica o per la stampa (per es. carte di credito) per tovagliati, abbigliamento, rivestimenti murali e decorativi, tende o altri particolari per l'arredamento. Il materiale plastico viene dapprima addizionato con stabilizzanti, lubrificanti, coloranti, ecc., e successivamente trattato a caldo in apposite macchine, nelle quali viene trasformato in una massa omogenea. Viene quindi immesso nella calandra vera e propria, costituita da una serie di cilindri paralleli (in numero variabile tra 4 e 5) e via via più vicini tra loro. All'uscita della calandra il semilavorato passa alla bobinatrice, se in film, o al taglio, se in lastra.

Estrusione

È il procedimento di trasformazione delle materie plastiche attualmente più diffuso e impiegato prevalentemente, ma non esclusivamente, per la produzione di manufatti continui come tubi, profilati (importante il segmento telai per finestre), film sottili, rivestimenti continui, cavi e fili, ecc. Il corpo principale della macchina impiegata in questo processo, detta trafila o estrusore, è costituito da un cilindro entro il quale ruota una vite senza fine. Per accelerare i tempi di lavorazione e migliorare le caratteristiche di alcuni prodotti si vanno diffondendo estrusori a due o più viti. Nella lavorazione, la mescola di PVC è immessa nella tramoggia nel cilindro, ove viene progressivamente riscaldata fino a fusione, anche per effetto del lavoro meccanico della vite stessa che, ruotando la omogeneizza e la trasporta, sospingendola verso il foro d'uscita. Questo, detto filiera o matrice, è sagomato secondo il profilo che si vuol dare al manufatto: può essere quindi a sezione piatta per la produzione di film o di laminati, a sezione di corona circolare per la produzione di tubi o film tubolari, a sezione elaborata per la produzione di profilati. All'uscita della filiera il prodotto viene raffreddato in modo che assuma definitivamente la forma voluta. La tecnica dell'estrusione è talvolta abbinata alla tecnica del soffiaggio per la produzione di corpi cavi (ad esempio: le bottiglie).

Metallizzazione e laccatura

I film calandrati in PVC rigido possono essere sottoposti a successivi trattamenti di nobilitazione, tra i quali la metallizzazione, ottenuta per sublimazione di alluminio sotto vuoto spinto. Il film metallizzato trattato con lacche trasparenti e colorate, è largamente utilizzato per gli effetti estetici che consente di ottenere (per esempio nell'avvolgimento delle uova di Pasqua).

Stampaggio a iniezione

Lo stampaggio ad iniezione permette di produrre oggetti o componenti anche molto complessi (dal corpo delle macchine da scrivere e dei calcolatori alle protesi artificiali da trapianto) con grande precisione di particolari. Le tecniche usate sono di due tipi, in relazione alle caratteristiche della pressa. Nella pressa a pistone il materiale plastico è immesso in un cilindro riscaldato, dove viene reso fluido e spinto da un pistone verso un piccolo ugello. Nella pressa a vite il materiale plastico, immesso nel cilindro riscaldato, viene spinto verso l'ugello da una vite rotante. In ambedue i casi il materiale, riscaldato fino alla fusione, viene iniettato a pressione in uno stampo fino a riempirne completamente la cavità. Avvenuta la solidificazione per raffreddamento, può essere aperto lo stampo per estrarne il manufatto.

Termoformatura

La termoformatura permette di modellare per effetto della pressione i film termoplastici rigidi, convenientemente riscaldati (ma senza raggiungere la temperatura di fusione), realizzando alveolature e cavità. Le proprietà del PVC permettono di ottenere così imballaggi, anche trasparenti, modellati in corrispondenza alla forma dell'oggetto da contenere, come per esempio i blister dei prodotti farmaceutici. Nella termoformatura sotto vuoto la lastra di materiale plastico viene fissata ad un supporto sovrastante lo stampo e riscaldata. Viene poi aspirata l'aria dallo spazio che separa il foglio plastico dallo stampo, creandovi una depressione: il foglio plastico viene spinto contro lo stampo dalla pressione

atmosferica sovrastante, e ne assume la forma. Nella termoformatura sotto pressione, invece, la lastra plastica riscaldata viene fatta aderire allo stampo dalla pressione esercitata mediante aria compressa (a 3-5 atmosfere).

Stampaggio rotazionale

È un procedimento di lavorazione applicabile a mescole di PVC in polvere (dry blends) o sotto forma di pasta (plastisol). La mescola è introdotta in uno stampo cavo che viene collocato in un forno e fatto ruotare attorno a due assi perpendicolari; la forza centrifuga fa aderire la materia plastica allo stampo, opportunamente riscaldato, fino alla sua gelificazione; il pezzo viene poi raffreddato ed estratto. Questo tipo di processo viene utilizzato ad esempio per la produzione dei cruscotti per auto, articoli che in passato venivano realizzati per termoformatura ed oggi invece, con la tecnologia più avanzata dello stampaggio rotazionale, direttamente da polvere; o per la produzione di bambole, palloni, ecc., ottenuti da plastisol.

IL PVC E LE SUE APPLICAZIONI

Il PVC: una delle materie plastiche più diffuse e utilizzate al mondo in migliaia di applicazioni, dall'edilizia all'imballaggio alimentare e farmaceutico, dai presidi medico-chirurgici a materiali per la protezione civile, moda e design. Grazie all'utilizzo di plastificanti e stabilizzanti, il PVC può essere trasformato in manufatti rigidi o flessibili, consentendo così una vastissima gamma di applicazioni.

Il PVC è impermeabile ai liquidi, ai gas e ai vapori. Questa caratteristica lo rende particolarmente adatto all'imballaggio di prodotti alimentari e medicinali. Il PVC è stabile e inerte; questa dote è particolarmente importante per tutti gli usi in cui l'igiene è una priorità, come nel settore medicale, ove i film in PVC flessibili sono approvati dalla farmacopea europea per sacche sangue, corredi trasfusionali e guanti chirurgici.

I manufatti in PVC sono eccezionalmente durevoli, con una vita utile variabile dai 15 ai 100 anni in applicazioni quali cavi elettrici, tubi per trasporto acque e profilati per finestre. Il PVC è un materiale di per sé rigido, atto a sopportare carichi a compressione e con buone caratteristiche di resistenza all'usura, agli agenti chimici ed al fuoco. Il PVC rigido è utilizzato per produrre film, fogli, lastre, tubi e profili, mediante l'uso delle tecnologie ad estrusione o a calandratura. Questi manufatti rigidi sono utilizzati in settori industriali che vanno dall'edilizia ai trasporti, dall'imballaggio all'arredamento.

Addizionato di plastificanti, diventa flessibile ed in questa forma viene utilizzato nel settore dei cavi elettrici e delle telecomunicazioni, nelle pavimentazioni e nei rivestimenti murali, nel settore auto, calzaturiero e in quello specialistico dei prodotti medicali.

LA TRASFORMAZIONE DEL PVC IN ITALIA

Ammontano a 955.000 tonnellate i volumi di resina di PVC trasformati in Italia nel 2003.

Il settore dell'edilizia e delle costruzioni (tubazioni, profili finestre, coperture per tetti, pavimenti, membrane impermeabilizzanti, etc.) si conferma al primo posto tra i settori di destinazione del PVC con 333.000 tonnellate pari al 34,9% dei consumi totali di PVC in Italia.

Rispetto alle altre applicazioni, cresce in particolare l'utilizzo del PVC per la produzione di profilati che raggiunge il 14,6% del totale. In crescita costante anche il settore della cartotecnica, che con 51.000 tonnellate, assorbe il 5,3% dei consumi di PVC.

L'imballaggio rimane per importanza il secondo mercato di sbocco del PVC, con il 17,7% dei consumi di PVC, con una netta prevalenza delle applicazioni rigide calandrate rispetto al PVC plastificato. Per quanto riguarda il PVC riciclato, industriale e post- consumo, nel 2003 la produzione è stata di circa 70.000 tonnellate, come nel 2002, suddivise in parti analoghe tra PVC rigido e plastificato.

Suddivisione del consumo di PVC per settore applicativo industriale - anno 2003 (fonte Plastic Consult)

Edilizia/costruzioni Imballaggio

Elettricità
Cartotecnica Mobile/arredamento Tempo libero Agricoltura Calzature/abbigliamento
Elettrodomestici Trasporti Telecomunicazioni Diversi*
Export compound Totale
Tonnellate % 333.000 34,9 169.000 17,7
74.000 7,7 51.000 5,3 41.000 4,3 38.000 4,0 30.000 3,1 29.000 3,0 21.000 2,2 20.000 2,1
19.000 1,9 65.000 6,8 66.000 6,9
955.000 100,0
* Articoli medicali, usi tecnici, altri (valigeria/pelletteria, lastre espanse, nastri trasportatori, etc).

CADMIO
Il cadmio è l'elemento chimico di numero atomico 48. Il suo simbolo è Cd. Non è un metallo di transizione, (perché gli elementi di transizione sono definiti come gli elementi che al massimo numero di ossidazione formano almeno uno ione con un sottoguscio d parzialmente riempito), è tossico relativamente raro; tenero, bianco-argenteo con riflessi azzurrognoli. Si trova nei minerali dello zinco e trova largo impiego nelle pile.
Il cadmio non riveste alcun ruolo biologico nel corpo umano. Sia lui che i suoi composti sono tossici perfino a basse concentrazioni e tendono ad accumularsi negli organismi e negli ecosistemi.
L'inalazione di polveri di cadmio provoca rapidamente problemi alle vie respiratorie ed ai reni, spesso fatali per insufficienza renale. L'ingestione provoca immediato avvelenamento e danneggia il fegato e i reni.
I composti del cadmio sono cancerogeni. Oltre a danneggiare i reni causano anche osteoporosi e osteomalachia.
Nel maneggiare il cadmio e i suoi composti è importante lavorare sotto una cappa aspirante in modo da non inalarne i vapori.
L'esposizione a lungo termine al cadmio dei lavoratori dei bagni galvanici per cadmiatura produce seri problemi di tossicità.

CALANDRATURA
La calandratura è un processo di produzione industriale di tipo deformazione plastica che consente di produrre (calandratura della gomma e della plastica) o trasformare (calandratura della lamiera metallica) fogli di materiale o profilati metallici.
Calandratura della gomma e della plastica
La lavorazione si effettua in macchine (calandre) composte da rulli ad assi paralleli, aventi distanza regolabile, e ruotanti a bassa velocità; essa consiste nel far passare la mescola di gomma non vulcanizzata o la materia plastica allo stato pastoso tra le coppie di rulli (similmente alla laminazione dei metalli) per ottenere fogli o lastre dello spessore voluto.
MICROORGANISMI
I microrganismi possono essere ritrovati quasi dovunque nella tassonomia. In essi, le funzioni vitali sono svolti da una sola cellula, oppure in più cellule (ma comunque non in tessuti). Le Monere (Batteri ed Alghe azzurre) e le Archea sono microscopiche (da 0,2 µm a 300 µm), mentre solo alcuni eucarioti sono microscopici (protozoi e funghi). Ci sono anche organismi che sono microscopici in un periodo della vita e macroscopici in altri; ad esempio, il fungo Boletus edulis, il porcino, che passa da una forma di vita unicellulare microscopica (la spora, pochi micrometri) ad una forma di vita pluricellulare macroscopica (il corpo commestibile, carpoforo, di 30 cm). Gli organismi unicellulari sono solitamente aploidi, tranne durante la duplicazione (nei batteri, la Schizogonia o scissione binaria; nei funghi ci può essere riproduzione sessuata o asessuata).
Corpo fruttifero di un fungo

In altre forme di vita, una cellula può essere poliploide (più di due copie del genoma) o avere più di un nucleo (cellula cenocita), come nel caso delle ife dei funghi inferiori (Mastigomiceti, Zigomiceti inferiori,?), gli aggregati di cellule che formano i filamenti tipici dei funghi. Ci sono, poi esseri viventi che sono microscopici e pluricellulari per tutta la durata della loro vita (alcuni funghi) ed altri che sono microscopici, ma sono “acellulari”, vale a dire che non posseggono i requisiti minimi di una cellula cioè i virus. Questi sono infinitamente piccoli (da 20 nm a 400 nm) e sono composti da solo acido nucleico ed involucro protettivo. Sono annoverati anche i viroidi (RNA di 22 kilobasi “nudo”) e i prioni (proteina “pirata”, in grado di provocare patologie, es. il prione della Encefalopatia spongiforme bovina).

By Dino Tinelli